

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-228497

(43)Date of publication of application : 25.08.2005

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2004-033338

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 10.02.2004

(72)Inventor : SHIROISHI HIDENOBU
OKADA TATSUHIRO
JIRI RAIS

(54) OXYGEN ELECTRODE ADDITIVE OF LOW TEMPERATURE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an additive giving a reaction selectivity to an existing catalyst to prevent a drop in performance of a cathode caused by a crossover flow in a direct fuel type fuel cell.

SOLUTION: The additive is a heterocyclic organic ligand having an aromatic ring and containing a central metal atom in an organic compound containing an atom selected from a nitrogen atom, an oxygen atom, a phosphorous atom, or a halogen atom, or in a clathrate compound containing at least two kinds selected from a group comprising carbon, nitrogen, boron, and halogen atoms, and a compound having the ability adsorbed on the surfaces of catalyst particles such as platinum particles or a compound having a metal complex of them as an effective component is added onto an oxygen electrode catalyst of a low temperature fuel cell, and thereby, oxygen reduction selective reaction is advanced without being disturbed by fuel compounds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell which has the atom which has the metal coordination ability which has aromaticity and is chosen from a nitrogen atom, an oxygen atom, a sulfur atom, the Lynn atom, or a halogen atom, and is characterized by coming to contain the organic compound which has adsorption capacity on a catalyst front face.

[Claim 2]

The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell which is the complex which carried out coordination of the organic compound according to claim 1 to the metal atom, and is characterized by having adsorption capacity on the catalyst front face of an oxygen pole.

[Claim 3]

The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell according to claim 1 or 2 characterized by choosing the aforementioned organic compound from the group which consists of bipyridines, TAPI lysines, and phenanthrolines.

[Claim 4]

The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell which makes an active principle the compounds which are heterocycle organic compounds which contain a central metal atom in the clathrate compound which comes to contain at least two sorts chosen from carbon, nitrogen, boron, and the group that consists of a halogen atom, and have the adsorption capacity force on catalyst particle front faces, such as platinum, or those metal complexes.

[Claim 5]

The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell with which a heterocycle organic compound according to claim 4 is characterized by being cobalt screw cull BORAIDO or its derivative.

[Claim 6]

claim 2 thru/or the metal atom in 4 -- the [the Ith group of the periodic table, and] -- the [II group and] -- the [IV group, the Vth group, and] -- the [VI group and] -- the [a VII group and] -- the additive for oxygen poles of the claim 2 thru/or the low temperature form fuel cell of 4 characterized by being the organometallic complex chosen from one sort of a VIII group's metal, or two sorts or more.

[Claim 7]

Claim 1 thru/or the membrane electrode zygote for direct fuel mold low-temperature fuel cells using the additive of a publication 6 either.

[Claim 8]

The direct fuel mold low-temperature fuel cell using an organic fuel which has claim 1 thru/or the oxygen pole using the additive of a publication 6 either.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the additive which makes an oxygen reduction reaction occur selectively on a catalyst front face in the air pole of a direct fuel mold low-temperature fuel cell which used organic fuels, such as a methanol, ethanol, propanol, and glycerol.

[Background of the Invention]

[0002]

In low temperature form fuel cells, such as a direct methanol fuel cell, the problem of the so-called crossover which the fuel supplied to the fuel electrode permeates, diffuses an electrolyte to the oxygen pole, and causes lowering of electromotive force, decline in fuel efficiency, etc. by reacting on the catalyst of an oxygen pole brings about the serious loss of power of a cell. The attempt which solves these problems has been made by conventionally developing membranous amelioration and the catalyst of a new class. However, controlling a crossover by membranous amelioration, if a fuel cell is made even if it is very difficult to maintain proton conductivity ability and a mechanical strength and membranous requirements are satisfied, junction of a catalyst and the film will not work and the engine performance will not come out in many cases. Moreover, in amelioration of a catalyst, although the alloy catalyst has been studied, in the acid film, there is an added problem of the corrosion of the 2nd and the 3rd yuan metallic element, and utilization is difficult.

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0003]

This invention controls the disturbance on the front face of a catalyst by the fuel penetrated for the conventional oxygen pole catalyst, and solves the aforementioned problem by offering the complex additive which gives the reaction selectivity of an oxygen reduction reaction.

[Means for Solving the Problem]

[0004]

In order that this invention persons may solve the above-mentioned problem, in low temperature form fuel cells, such as a direct methanol fuel cell, they are using an additive which is represented by the compound shown in a fuel electrode (1) of the following thru/or (6), and came to complete this invention for it being possible to reduce remarkably the disturbance which the fuel organic compound by crossover does to an oxygen pole based on a header and this knowledge.

Namely, this invention,

- (1) The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell which has the atom which has the metal coordination ability which has aromaticity and is chosen from a nitrogen atom, an oxygen atom, a sulfur atom, the Lynn atom, or a halogen atom, and is characterized by coming to contain the organic compound which has adsorption capacity on a catalyst front face.
- (2) The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell which is the complex which carried out coordination of the organic compound of the aforementioned (1) publication to the metal atom, and is characterized by having adsorption capacity on the catalyst front face of an oxygen pole.
- (3) The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell of the above (1) or (2) publications which are characterized by choosing the aforementioned organic compound from the group which consists of bipyridines, TAPI lysines, and phenanthrolines.
- (4) The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell which makes an active principle the

compounds which are heterocycle organic compounds which contain a central metal atom in the clathrate compound which comes to contain at least two sorts choose from carbon, nitrogen, boron, and the group that consists of a halogen atom, and have the adsorption capacity force on catalyst particle front faces, such as platinum, or those metal complexes.

(5) The additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell with which the heterocycle organic compound of the aforementioned (4) publication is characterized by being cobalt screw cull BORAIDO or its derivative.

(6) the above (2) thru/or the metal atom in (4) -- the [the Ith group of the periodic table, and] -- the [II group and] -- the [IV group, the Vth group, and] -- the [VI group and] -- the [a VII group and] -- the additive for oxygen poles of the low temperature form fuel cell characterized by being the organometallic complex chosen from one sort of a VIII group's metal, or two sorts or more.

(7) The above (1) thru/or (6) It is a membrane electrode zygote for direct fuel mold low-temperature fuel cells using the additive of a publication either.

(8) The above (1) thru/or (6) It is the direct fuel mold low-temperature fuel cell using an organic fuel which has an oxygen pole using the additive of a publication either.

It provides.

[Effect of the Invention]

[0005]

The effectiveness by the additive of this invention can control the process in which the organic compound which is a fuel adsorbs and oxidizes on a catalyst front face, and can make only an oxygen reduction reaction cause selectively by adsorbing and blocking on a catalyst front face on the cathode pole of a low temperature form fuel cell.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0006]

This invention offers the following compound group which can be used as an additive for the fuel oxidation control started on the cathode pole of a low temperature form fuel cell.

That an organic compound has metal coordination ability in this invention says having adsorbent on metal catalyst front faces, such as platinum, when the compound has an atom like a nitrogen atom, an oxygen atom, a sulfur atom, a **** atom, and a halogen atom.

When the organic compounds used for this invention are bipyridines, TAPI lysines, or phenanthrolines; as the example, a 2 and 2'-bipyridine, 2, 6-JI (2-pyridyl) pyridine, 1, 10-phenanthroline, 4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline, 1, 7-phenanthroline, bathophenanthroline sulfonic acid, bathocuproine, bathocuproine sulfonic acid, etc. can be raised.

These additives are made to support or live together for the catalyst of the cathode pole of a low temperature form fuel cell. Although it is a method of supporting a catalyst, well-known approaches, such as an approach immersed in a complex water solution, the approach of carrying out a spray to a catalyst, or the approach of adding at the time of the film and electrode zygote formation, can be used in itself. About the concentration of an additive, although you may make it change with the catalysts to be used, in order to prevent depositing by the saturation state, it is appropriate 0.001mM - 100 mM and to use by 0.1 mM - 10 mM preferably to spray liquid etc.

Generally as a catalyst of this cathode pole, platinum powder, platinum support carbon, platinum-iron alloy support carbon, platinum-cobalt alloy support carbon, etc. are used.

[0007]

The heterocycle organic compound which contains a central metal atom in the clathrate compound which consists of the carbon used for the oxygen pole additive of this invention, nitrogen, boron, and a halogen atom means a cobalt screw (chlorination cull a bora id) or its cesium salt, a cobalt screw (tetra-hexyl cull BORAIDO), or its cesium salt, and is reference. R.N.Grimes, Coordination Chemistry Reviews It can manufacture by vol.200-202 (2000) 773-811. The above-mentioned clathrate compound may also contain a hydrogen atom.

[0008]

the [which is used when the additive for oxygen poles is an organic metal medium in this invention / the Ith group of the periodic table, and] -- the [II group and] -- the [IV group, the Vth group, and] -- the [VI group and] -- the [a VII group and] -- as for a desirable thing, the following are raised as a VIII group's metal atom.

I group A potassium, a rubidium, caesium, copper, silver, gold

II group Calcium, strontium, barium, zinc, cadmium

III group A lanthanoids, an actinoids, aluminum, indium

IV group Titanium, a zirconium, lead

V group Vanadium, NIOPIUMU, a tantalum, an arsenic, antimony

VI group Chromium, molybdenum, tungsten

VII group Manganese

VIII group Iron, cobalt, nickel, a ruthenium, osmium

[0009]

In this invention, support or the amount of coexistence of said organic compound or its complex is an amount which can fully control the disturbance done to the oxygen pole by the crossover of a fuel organic compound, and to the real surface area of a catalyst, adsorption surface area is desirable and it is 45 - 55% more preferably 30% or more.

In itself, the low temperature form fuel cell which applies this invention is the usual thing, for example, says a phosphoric acid fuel cell, a macromolecule mold fuel cell, etc.

As an organic fuel of the fuel cell of this invention, a methanol, ethanol, propanol, glycerol, wood ether, etc. are used.

[Example]

[0010]

Next, this invention is further explained to a detail based on an example.

[0011]

Example 1

A 2 and 2'-bipyridine, 2, 6-JI (2-pyridyl) pyridine, 1, 10-phenanthroline, 4, 7-diphenyl -1, and 10-phenanthroline used the commercial thing.

These additives were melted in the 0.05M sulfuric-acid water solution, and the effectiveness of an additive was evaluated using the platinum disk-platinum ring electrode of diameter 6 mm. For measurement, the rotating disk electrode method estimated the oxygen reduction reaction for the saturated calomel electrode isolated with Vycor glass as a reference electrode using the potentiostat, using a platinum wire as a counter electrode (electrode rotational frequency = 0 rpm; potential **** rate = 20 mV s⁻¹).

In the 0.05M sulfuric-acid water solution which contains 1 M methanol in drawing 1, when oxygen gas is saturated, the current-potential curve on the platinum electrode at the time of nitrogen gas being saturated is shown. If a methanol exists, the oxidation current of a methanol will start from the 0.5V neighborhood on platinum, and since this current laps with the potential range where an oxygen reduction reaction occurs, blocking this reaction greatly is expected.

On the other hand, when 2 of 0.4mM and a 2'-bipyridine were added in a solution, methanol oxidation current was controlled remarkably. Furthermore, when the same current-potential curve was measured in the 0.05M sulfuric-acid water solution saturated in oxygen gas under methanol nonexistence, compared with lowering of methanol oxidation current, it turned out that lowering of oxygen reduction current is very small. That is, it became clear that the 2 and 2'-bipyridine added in the solution was suppressing selectively the active jamming over the oxygen reduction reaction by the methanol. The amount of adsorption of 2 to the platinum-electrode top at this time and a 2'-bipyridine was 0.33microg/cm².

[0012]

The stationary polarization curve of the oxygen reduction reaction under 2 of 0.4mM(s), 2'-bipyridine (additive) existence, and nonexistence is shown in drawing 2 (electrode rotational frequency = 300 rpm; potential **** rate = 5 mV s⁻¹). Drawing 2 shows in a platinum independent (with no additive) case, the potential from which cathodic current is acquired shifting in the 0.18V (0.1M methanol) and 0.30V (1M methanol) negative direction at the time of methanol existence, and being strongly influenced of a methanol. Although the potential from which cathodic current is acquired under methanol nonexistence under 2 and 2'-bipyridyl coexistence carries out the negative shift of the 0.1V (it is because a 2 and 2'-bipyridyl sticks to this on a platinum front face), even if 0.1M methanol exists, the potential from which cathodic current is acquired is extent which is hardly influenced but is slightly shifted to the bottom of 1M methanol existence at 0.06V negative side. From this, it was shown by adding a 2 and 2'-bipyridine that the oxygen reduction reaction on platinum stops being influenced of a methanol easily. The amount of adsorption of 2 on the platinum electrode at this time and a 2'-pyridine was 0.3microg/cm².

The stationary polarization curve of the oxygen reduction reaction when carrying out 0.1mM coexistence of the various additives under 0.1M methanol existence is shown in drawing 3 (electrode rotational frequency = 300 rpm; potential **** rate = 5 mV s⁻¹). Under additive coexistence, cathodic current was acquired more from the positive side by each compared with the case where he has no additive.

Also in a diffusion-limiting-current field, there was almost no current lowering by the additive. in addition, the case of 4, 7-diphenyl -1, and 10-phenanthroline -- bulk -- it is thought that the adsorption capacity on the front face of platinum fell a little for the high substituent.

[0013]

Example 2

The following complex was used as an additive.

(mu-hydroxy) Tetrakis (2 and 2'-bipyridine) 2 copper complex; $\text{Cu}_2(\text{bpy})_4\text{OH}$

(mu-hydroxy) Tetrakis (1, 10-phenanthroline) 2 copper complex; $\text{Cu}_2(\text{phen})_4\text{OH}$

(mu-hydroxy) Tetrakis (1, 10-bipyridine) 2 nickel complex; $\text{Ni}_2(\text{bpy})_4\text{OH}$

Screw (8, 9, 12-TORIKURO logical a bora id) Cobalt; ClCOSAN

Screw (JIKARU a bora id) Cobalt; COSAN

These complex additives were melted in the 0.05M sulfuric-acid water solution, it considered as 0.1mM concentration, and the same measurement as an example 1 was performed. The coverage of each additive to the real surface area of the platinum electrode at this time was about 50%. The stationary polarization curve of the oxygen reduction reaction under 0.1M methanol existence is shown in drawing 4 (electrode rotational frequency = 300rpm; potential **** rate = potential 5 mV s⁻¹). When the complex additive was made to live together from drawing 4, cathodic current could be taken out from about [0.1V] plus potential under methanol existence. From this, oxidation of a fuel was able to be controlled on the cathode pole by using these additives. Since the ligand of COSAN was not satisfying the requirements for a claim, the potential of it from which it does not function as an additive but cathodic current is acquired was the same as that of additive-free almost.

[0014]

The example of reference

The - bipyridyl, or 2 and 2'1, 10'-phenanthroline was used for perchloric acid (mu-hydroxy) tetrakis (2 and 2'-bipyridyl) 2 metal complex and perchloric acid (mu-hydroxy) tetrakis (1, 10-phenanthroline) 2 metal complex as a commercial metal salt and a commercial ligand as raw materials. the inside of a flask -- 0.5mmol(s) a copper sulfate and 5 hydrate -- 6:4-25ml water: -- the ligand of 1.03mmol(s) was added, melting and stirring in an ethanol solution. After blue became strong and precipitate generated, the triethylamine or the lithium hydroxide which is 25microl was added, and stirring was continued for 1 hour. After filtering this solution, the sodium-perchlorate water solution (0.09g / 1.75ml) was added to the solution, and it was left on the 1st. After carrying out precipitate a ** exception, it recrystallized by melting to hot water.

[Brief Description of the Drawings]

[0015]

[Drawing 1] 1M Methanol-0.05M It is the graph which shows the effectiveness of an additive (2 and 2'-bipyridine) over the polarization curve of the platinum electrode in the inside of a sulfuric-acid water solution (additive concentration = 0.4mM).

[Drawing 2] It is the graph which shows the effectiveness of an additive (2 and 2'-bipyridine) over the polarization curve of the oxygen reduction reaction under methanol existence (additive concentration = 0.4mM).

[Drawing 3] The bottom of various additive coexistence, and 0.1M Methanol-0.05M It is the graph which shows the polarization curve of an oxygen reduction reaction in a sulfuric-acid water solution (oxygen tension = 1 atmospheric pressure; additive concentration = 0.1mM).

[Drawing 4] The bottom of various complex additive coexistence, and 0.1M Methanol-0.05M It is the graph which shows the polarization curve of an oxygen reduction reaction in a sulfuric-acid water solution (oxygen tension = 1 atmospheric pressure; additive concentration = 0.1mM).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

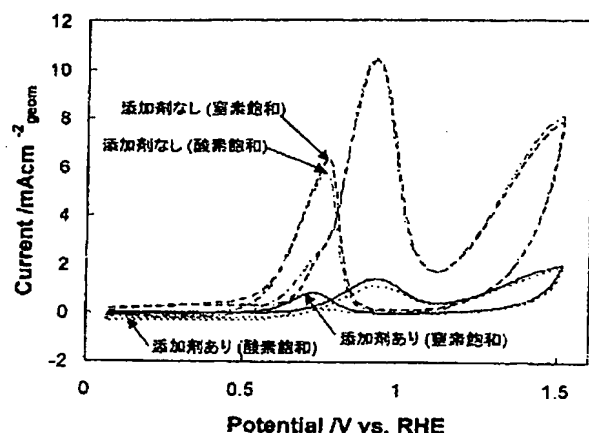


図1 1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での白金電極の分極曲線に対する添加剤(2,2'-ビピリジン)の効果。添加剤濃度 = 0.4mM; 回転数 = 0 rpm; 走引速度 = 20 mV s⁻¹。

[Drawing 2]

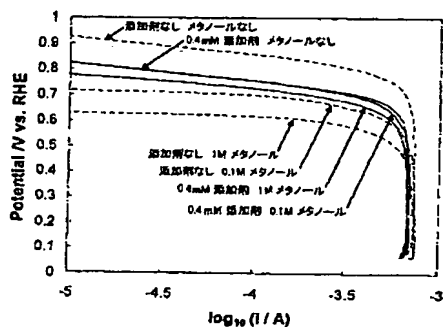


図2 メタノール存在下における酸素還元反応の定常分極曲線に対する添加剤(2,2'-ビピリジン)の効果。添加剤濃度 = 0.4mM; 回転数 = 300 rpm; 走引速度 = 5 mV s⁻¹。

[Drawing 3]

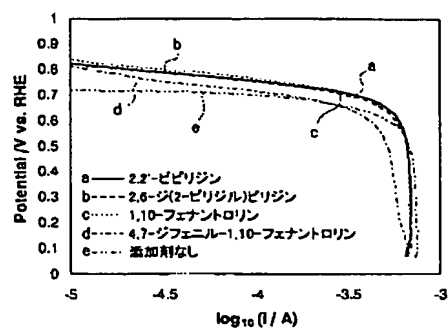


図3 種々の添加剤共存下、0.1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元反応の定常分極曲線。酸素分圧 = 1気圧; 添加剤濃度 = 0.1mM; 回転数 = 300 rpm; 走引速度 = 5 mV s⁻¹

[Drawing 4]

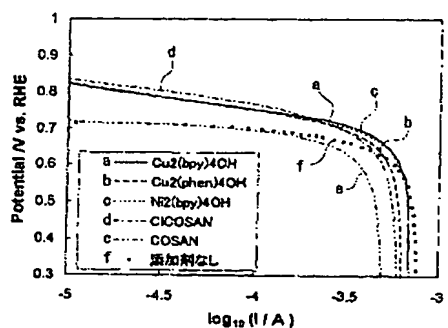


図4 種々の錯体添加剤共存下、0.1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元反応の定常分極曲線。酸素分圧 = 1気圧; 添加剤濃度 = 0.1mM; 回転数 = 300 rpm; 走引速度 = 5 mV s⁻¹

[Translation done.]

2/9

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-228497

(P2005-228497A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

HO 1 M 4/86

HO 1 M 4/86

B

5 H 0 1 8

HO 1 M 8/02

HO 1 M 8/02

E

5 H 0 2 6

HO 1 M 8/10

HO 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-33338 (P2004-33338)

(22) 出願日 平成16年2月10日 (2004.2.10)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 城石 英伸

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 岡田 達弘

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 イリ ライス

チェコ共和国 レズ25068 レズ 原

子核研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA07 AS03 EE03 EE16

5H026 AA08 EE02 EE17

(54) 【発明の名称】 低温型燃料電池の酸素極添加剤

(57) 【要約】

【課題】ダイレクト燃料型低温燃料電池において、燃料のクロスオーバーによってカソード極の性能が低下することを防ぐため、従来の触媒に反応選択性を持たせる添加剤を提供すること。

【解決手段】添加剤として芳香族環を有し窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子又はハロゲン原子から選ばれる原子を含む有機化合物、あるいは炭素、窒素、ホウ素、ハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも2種を含有してなる包接化合物に中心金属原子を含むヘテロ環有機配位子であって、白金などの触媒粒子表面に吸着能力を有する化合物、またはそれらの金属錯体を有効成分とする化合物を低温型燃料電池の酸素極触媒上に添加剤として添加する事によって、燃料化合物による妨害を受けることなく酸素還元選択的

10

【選択図】 なし

FP05 - 0240 - 00W0 - TD
05.10.18
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族性を有して窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子又はハロゲン原子から選ばれる金属配位能を有する原子を持ち、触媒表面上に吸着能を有する有機化合物を含有してなることを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

【請求項 2】

請求項 1 記載の有機化合物を、金属原子に配位させた錯体であって、酸素極の触媒表面上に吸着能を有することを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

【請求項 3】

前記の有機化合物が、ピピリジン類、ターピリジン類、及びフェナントロリン類からなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

10

【請求項 4】

炭素、窒素、ホウ素、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも 2 種を含有してなる包接化合物に中心金属原子を含むヘテロ環有機化合物であって、白金などの触媒粒子表面に吸着能力を有する化合物、またはそれらの金属錯体を有効成分とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

【請求項 5】

請求項 4 記載のヘテロ環有機化合物が、コバルトビスカルボライド又はその誘導体であることを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

20

【請求項 6】

請求項 2 乃至 4 における金属原子が、周期律表第 I 族、第 II 族、第 IV 族、第 V 族、第 VI 族、第 VII 族、及び第 VIII 族の金属の 1 種または 2 種以上から選ばれる有機金属錯体であることを特徴とする、請求項 2 乃至 4 の低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 いずれか記載の添加剤を用いた、ダイレクト燃料型低温燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 いずれか記載の添加剤を用いた酸素極を有する、有機燃料を用いた、ダイレクト燃料型低温燃料電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はメタノール、エタノール、プロパノール、グリセロールなど有機燃料を用いた、ダイレクト燃料型低温燃料電池の空気極において、触媒表面上で酸素還元反応を選択的に生起させる添加剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ダイレクトメタノール燃料電池などの低温型燃料電池において、燃料極に供給された燃料が電解質を浸透して酸素極に拡散し、酸素極の触媒上で反応することにより起電力の低下や燃料効率の低下などを引き起こす、いわゆるクロスオーバーの問題は電池の深刻な出力低下をもたらす。従来は、膜の改良や新しい種類の触媒を開発することによってこれらの問題を解決する試みがなされてきた。

40

しかしながら、膜の改良によってクロスオーバーを抑制しながらプロトン伝導性能と機械的強度を維持するのは大変難しいし、膜の要件が満たされたとしても燃料電池を作ると、触媒と膜の接合がうまくいかず性能が出ない場合が多い。また触媒の改良において、合金触媒が研究されてきたが、酸性膜中では添加された第 2、第 3 元金属元素の腐食の問題があり、実用化は難しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0003】

本発明は、従来の酸素極触媒に透過してきた燃料による触媒表面への妨害作用を抑制し、酸素還元反応の反応選択性を持たせる錯体添加剤を提供することにより前記の問題を解決するものである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、上記問題を解決するため、ダイレクトメタノール燃料電池などの低温型燃料電池において、燃料極に例えば以下の(1)乃至(6)に示す化合物に代表されるような添加剤を用いることで、クロスオーバーによる燃料有機化合物が酸素極に与える妨害作用を著しく低減させることが可能であることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

(1) 芳香族性を有して窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子又はハロゲン原子から選ばれる金属配位能を有する原子を持ち、触媒表面上に吸着能を有する有機化合物を含有してなることを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

(2) 前記(1)記載の有機化合物を、金属原子に配位させた錯体であって、酸素極の触媒表面上に吸着能を有することを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

(3) 前記の有機化合物が、ピピリジン類、ターピリジン類、及びフェナントロリン類からなる群から選ばれることを特徴とする、前記(1)又は(2)記載の低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

(4) 炭素、窒素、ホウ素、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる少なくとも2種を含有してなる包接化合物に中心金属原子を含むヘテロ環有機化合物であって、白金などの触媒粒子表面に吸着能力を有する化合物、またはそれらの金属錯体を有効成分とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

(5) 前記(4)記載のヘテロ環有機化合物が、コバルトビスカルボライド又はその誘導体であることを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

(6) 前記(2)乃至(4)における金属原子が、周期律表第I族、第II族、第IV族、第V族、第VI族、第VII族、及び第VIII族の金属の1種または2種以上から選ばれる有機金属錯体であることを特徴とする、低温型燃料電池の酸素極用添加剤。

(7) 前記(1)乃至(6)いずれか記載の添加剤を用いた、ダイレクト燃料型低温燃料電池用膜電極接合体。

(8) 前記(1)乃至(6)いずれか記載の添加剤を用いた酸素極を有する、有機燃料を用いた、ダイレクト燃料型低温燃料電池。

を提供するものである。

【発明の効果】

【0005】

本発明の添加剤による効果は、低温型燃料電池のカソード極において、触媒表面上に吸着しブロックすることによって、燃料である有機化合物が触媒表面に吸着、酸化される過程を抑制し、酸素還元反応のみを選択的に起こさせることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明は、低温型燃料電池のカソード極でおこる燃料酸化抑制のための添加剤として用いることができる、下記化合物群を提供するものである。

本発明において有機化合物が金属配位能をもつことは、その化合物が窒素原子、酸素原子、硫黄原子、りん原子、ハロゲン原子のような原子を有することによって白金などの金属触媒表面上に吸着性を有することをいう。

本発明に用いられる有機化合物がピピリジン類、ターピリジン類、又はフェナントロリン類である場合、その具体例としては、2, 2'-ピピリジン、2, 6-ジ(2-ピリジル)ピリジン、1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、1, 7-フェナントロリン、バソフェナントロリンスルホン酸、バソクプロイン、バソク

10

20

30

40

50

プロインスルフォン酸などをあげることができる。

これらの添加剤を低温型燃料電池のカソード極の触媒に担持または共存させる。触媒への担持法であるが、錯体水溶液に浸漬する方法や触媒にスプレーする方法、あるいは膜・電極接合体形成時に添加する方法など、それ自体公知の方法を用いることができる。添加剤の濃度については、使用する触媒によって変化させてよいが、飽和状態で析出するのを防ぐため、スプレー液などに対し、0.001mM~100 mM、好ましくは0.1 mM~10 mMで用いることが適当である。

このカソード極の触媒としては、一般に白金粉末、白金担持カーボン、白金-鉄合金担持カーボン、白金-コバルト合金担持カーボンなどが用いられる。

【0007】

本発明の酸素極添加剤に用いられる炭素、窒素、ホウ素、ハロゲン原子からなる包接化合物に中心金属原子を含むヘテロ環有機化合物とはコバルトビス(塩素化カルボライド)、又はそのセシウム塩、コバルトビス(テトラヘキシルカルボライド)、又はそのセシウム塩などを意味し、文献 R. N. Grimes, Coordination Chemistry Reviews vol. 200-202 (2000) 773-811により製造できる。上記包接化合物は水素原子を含んでもよい。

【0008】

本発明において酸素極用添加剤が有機金属媒体である場合に用いられる周期律表第I族、第II族、第IV族、第V族、第VI族、第VII族、及び第VIII族の金属原子としては、好ましいものは次のものがあげられる。

I族 カリウム、ルビジウム、セシウム、銅、銀、金

II族 カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム

III族 ランタノイド元素、アクチノイド元素、アルミニウム、インジウム

IV族 チタニウム、ジルコニウム、鉛

V族 バナジウム、ニオブウム、タンタル、ヒ素、アンチモン

VI族 クロム、モリブデン、タングステン

VII族 マンガン

VIII族 鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、オスミウム

【0009】

本発明において前記有機化合物又はその錯体の、担持又は共存量は、燃料有機化合物のクロスオーバーによる酸素極に与える妨害作用を十分に制御しうる量であり、触媒の実表面積に対して、吸着表面積が好ましくは30%以上、より好ましくは45~55%である。

本発明を適用する低温型燃料電池とは、それ自体は通常のものであり、例えばリン酸型燃料電池、高分子型燃料電池などをいう。

本発明の燃料電池の有機燃料としては、メタノール、エタノール、プロパノール、グリセロール、ジメチルエーテルなどが用いられる。

【実施例】

【0010】

次に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0011】

実施例1

2, 2'-ビピリジン、2, 6-ジ(2-ビピリジル)ピリジン、1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンは市販のものをを用いた。

これらの添加剤を0.05M硫酸水溶液に溶かし、直径6 mmの白金ディスク-白金リング電極を用いて、添加剤の効果を評価した。測定にはポテンショスタットを用い、参照電極としてバイコールガラスで隔離された飽和カロメル電極を、対極として白金線を用い、回転ディスク電極法で酸素還元反応の評価を行った(電極回転数=0 rpm; 電位走引速度=20 mV s⁻¹)。

図1に1 Mメタノールを含む0.05M硫酸水溶液において、酸素ガスを飽和した場合、及

10

20

30

40

50

び窒素ガスを飽和した場合における白金電極上での電流-電位曲線を示す。メタノールが存在すると白金上でメタノールの酸化電流が0.5V付近から立ち上がり、この電流は酸素還元反応の起きる電位範囲と重なるため同反応を大きく妨害することが予想される。

一方、0.4 mMの2, 2'-ビピリジンを溶液中に添加した場合、メタノール酸化電流が著しく抑制された。更にメタノール非存在下で酸素ガスを飽和した0.05M硫酸水溶液において同様な電流-電位曲線を測定したところ、酸素還元電流の低下はメタノール酸化電流の低下に比べ微少であることが分かった。つまり、溶液中に添加された2, 2'-ビピリジンはメタノールによる酸素還元反応に対する妨害を選択的に抑えていることが判明した。この時の白金電極上への2, 2'-ビピリジンの吸着量は $0.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

【0012】

図2に0.4 mMの2, 2'-ビピリジン（添加剤）存在下ならびに非存在下における酸素還元反応の定常分極曲線を示す（電極回転数 = 300 rpm; 電位走引速度 = 5 mV s^{-1} ）。図2から、白金単独（添加剤なし）の場合には、メタノール存在時、カソード電流の得られる電位が0.18 V（0.1 Mメタノール）ならびに0.30 V（1 Mメタノール）負方向にシフトし、メタノールの影響を強く受けることがわかる。2, 2'-ビピリジン共存下でメタノール非存在下においては、カソード電流が得られる電位が0.1Vほどネガティブシフトするが（これは2, 2'-ビピリジンが白金表面に吸着することによる）、0.1 Mメタノールが存在してもカソード電流が得られる電位はほとんど影響を受けず、1 Mメタノール存在下においてもわずかに0.06 V負側にシフトする程度である。これより、2, 2'-ビピリジンを添加することにより、白金上の酸素還元反応がメタノールの影響を受けにくくなることが示された。この時の白金電極上の2, 2'-ビピリジンの吸着量は $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

0.1 Mメタノール存在下において、種々の添加剤を0.1 mM共存させた時の酸素還元反応の定常分極曲線を図3に示す（電極回転数 = 300 rpm; 電位走引速度 = 5 mV s^{-1} ）。添加剤共存下では、いずれも添加剤なしの場合に比べ、よりポジティブ側からカソード電流が得られた。

拡散限界電流領域においても、添加剤による電流低下は殆どなかった。なお、4, 7-ジフェニルー1, 10-フェナントロリンの場合はかさ高い置換基のため白金表面への吸着能が若干低下したと考えられる。

【0013】

実施例2

下記の錯体を添加剤として用いた。

（ μ -ヒドロキシ）テトラキス（2, 2'-ビピリジン）二銅錯体； $\text{Cu}_2(\text{bpy})_4\text{OH}$

（ μ -ヒドロキシ）テトラキス（1, 10-フェナントロリン）二銅錯体； $\text{Cu}_2(\text{phen})_4\text{OH}$

（ μ -ヒドロキシ）テトラキス（1, 10-ビピリジン）二ニッケル錯体； $\text{Ni}_2(\text{bpy})_4\text{OH}$

ビス（8, 9, 12-トリクロロジカルボライド）コバルト； C1COSAN

ビス（ジカルボライド）コバルト； COSAN

これらの錯体添加剤を0.05 M硫酸水溶液に溶かし、0.1 mM濃度とし、実施例1と同様な測定を行った。この時の白金電極の実表面積に対する各添加剤の被覆率は約50%であった。0.1 Mメタノール存在下における酸素還元反応の定常分極曲線を図4に示す（電極回転数 = 300 rpm; 電位走引速度 = 電位 5 mV s^{-1} ）。図4より錯体添加剤を共存させると、メタノール存在下において0.1 V程度プラス電位からカソード電流が取り出せるようになった。これより、これらの添加剤を用いることによってカソード極において、燃料の酸化を抑制することができた。COSANの配位子は請求項の要件を満たしていないため、添加剤として機能せず、カソード電流が得られる電位も無添加とほぼ同様であった。

【0014】

参考例

過塩素酸（ μ -ヒドロキシ）テトラキス（2, 2'-ビピリジン）二金属錯体ならびに、

過塩素酸 (μ -ヒドロキシ) テトラキス (1, 10-フェナントロリン) 二金属錯体は、原料として、市販の金属塩ならびに、配位子として 2, 2'-ビピリジンあるいは 1, 10'-フェナントロリンを用いた。フラスコ内に 0.5 mmol の硫酸銅・5水和物を 25 ml の 6:4-水:エタノール溶液に溶かし、攪拌しながら 1.03 mmol の配位子を加えた。青色が強くなり沈殿が生成したのち 25 μ l のトリエチルアミンまたは水酸化リチウムを加え、1 時間攪拌を続けた。この溶液をろ過した後、溶液に 0.09 g/l、75 ml の過塩素酸ナトリウム水溶液を加え、1 日放置した。沈殿を濾別したのち熱水に溶かし再結晶を行った。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】 1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での白金電極の分極曲線に対する添加剤 (2, 2'-ビピリジン) の効果を示すグラフである (添加剤濃度 = 0.4 mM)。 10

【図 2】 メタノール存在下における酸素還元反応の分極曲線に対する添加剤 (2, 2'-ビピリジン) の効果を示すグラフである (添加剤濃度 = 0.4 mM)。

【図 3】 種々の添加剤共存下、0.1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元反応の分極曲線を示すグラフである (酸素分圧 = 1 気圧; 添加剤濃度 = 0.1 mM)。

【図 4】 種々の錯体添加剤共存下、0.1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元反応の分極曲線を示すグラフである (酸素分圧 = 1 気圧; 添加剤濃度 = 0.1 mM)。

【図 1】

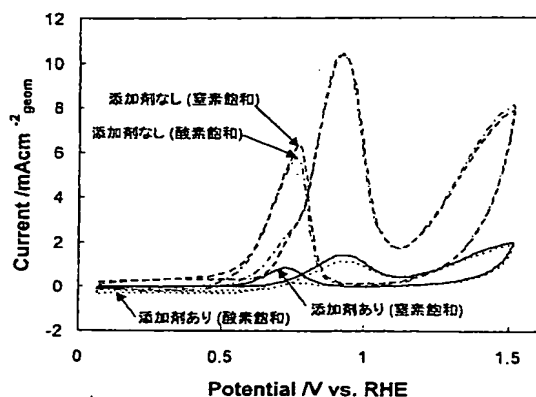


図1 1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での白金電極の分極曲線に対する添加剤(2,2'-ビピリジン)の効果。添加剤濃度 = 0.4mM; 回転数 = 0 rpm; 走引速度 = 20 mV s⁻¹。

【図 2】

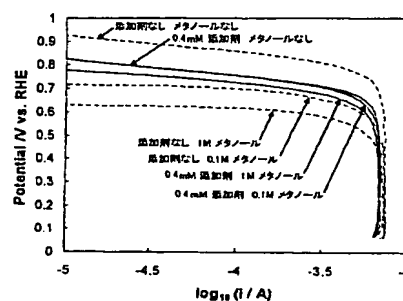


図2 メタノール存在下における酸素還元反応の定常分極曲線に対する添加剤(2,2'-ビピリジン)の効果。添加剤濃度 = 0.4mM; 回転数 = 300 rpm; 走引速度 = 5 mV s⁻¹。

【図 3】

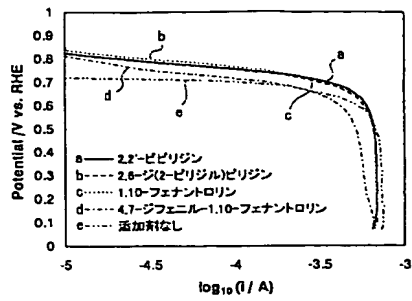


図3 種々の添加剤共存下、0.1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元反応の定常分極曲線。酸素分圧 = 1気圧; 添加剤濃度 = 0.1mM; 回転数 = 300 rpm; 走引速度 = 5 mV s⁻¹

【図 4】

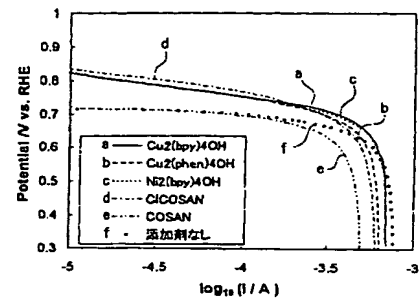


図4 種々の錯体添加剤共存下、0.1M メタノール-0.05M 硫酸水溶液中での酸素還元反応の定常分極曲線。酸素分圧 = 1気圧; 添加剤濃度 = 0.1mM; 回転数 = 300 rpm; 走引速度 = 5 mV s⁻¹